



21 Aktenzeichen: 201 08 608.5  
22 Anmeldetag: 23. 1. 2001  
27 Eintragungstag: 9. 8. 2001  
13 Bekanntmachung im Patentblatt: 13. 9. 2001

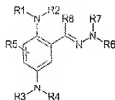
C 07 C 251/80  
A 61 K 7/13  
C 07 C 281/08  
C 07 C 337/04  
C 07 C 317/00  
C 07 C 327/28  
C 07 C 255/00

11 Inhaber:

Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

2,5-Diamino-benzaldehyd-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel

2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



(I)

worin

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder R1 und R2 beziehungsweise

R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe ist;

R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer Acetylaminogruppe (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe einer Methoxy(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, einer Ethoxy(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Cyanoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer Aminocarbon-yl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylgruppe, einer Carbamoylgruppe, einer Thiocarbamoylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II) oder (III) sind:

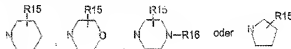


(II)



(III)

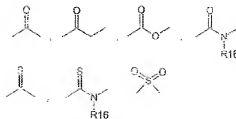
oder R6 und R7 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



bilden,

R8 gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe ist; R9, R10, R11, R12 und R13 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe, einer (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylaminogruppe, einer Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminogruppe, einer Di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-hydroxyalkylaminogruppe, einer (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Dihydroxyalkylaminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyl)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminogruppe, einer Trifluormethoxygruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe sind, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R9 bis R13 gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden:

X gleich einem Rest der Formel



ist:

R14 gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Acetylaminogruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer Furylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einer Thierylgruppe oder einem Rest der Formel (II) ist; R15 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist, und R16 gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe ist.

## Beschreibung

### **2,5-Diamino-benzaldehyd-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

Die Erfindung betrifft neue 2,5-Diamino-benzaldehyd-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methylresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

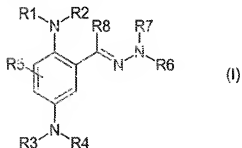
Zur Abdeckung des wichtigen Blondbereichs wurden Oxidationshaarfärbemitteln bisher insbesondere direktziehende aromatische Nitrofarbstoffe zugesetzt.

Die Verwendung von substituierten p-Phenylendiaminen als Farbkomponente in Oxidationshaarfärbemitteln ist aus der Literatur, beispielsweise der DE-OS 198 22 041 und der DE-PS 199 61 229,

bekannt. Es bestand daher weiterhin ein Bedarf nach geeigneten neuen Farbstoffen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte p-Phenylendiaminderivate zusammen mit üblichen Kupplerverbindungen intensive Färbungen von Fasern, insbesondere Keratinfasern wie zum Beispiel Haaren, ermöglichen. So werden bei Verwendung dieser p-Phenylendiaminderivate in oxidierendem Medium farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

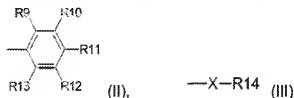
Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher 2,5-Diaminophenylhydrazon-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



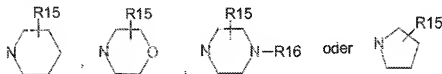
worin

**R1, R2, R3 und R4** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder **R1 und R2** beziehungsweise **R3 und R4** einen viergliedrigen bis achtegliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste **R1 bis R4** Wasserstoff darstellen;  
**R5** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;  
**R6 und R7** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer

$C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer  $C_3$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgruppe, einer Acetylamino( $C_2$ - $C_4$ )alkylgruppe einer Methoxy( $C_2$ - $C_4$ )alkylgruppe, einer Ethoxy( $C_2$ - $C_4$ )alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Cyanoalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylgruppe, einer Aminocarbonyl( $C_2$ - $C_4$ )alkylgruppe, einer Carbamoylgruppe, einer Thiocarbamoylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II) oder (III) sind;



oder R6 und R7 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel



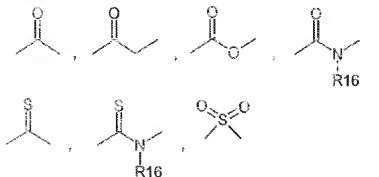
bilden;

R8 gleich Wasserstoff, oder einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist;

R9, R10, R11, R12 und R13 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer Hydroxygruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkoxygruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminogruppe, einer ( $C_2$ - $C_4$ )-Hydroxyalkylaminogruppe, einer Di( $C_1$ - $C_4$ )alkylaminogruppe, einer Di( $C_1$ - $C_4$ -hydroxyalkyl)aminogruppe, einer ( $C_2$ - $C_4$ -Dihydroxyalkyl)-aminogruppe, einer ( $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl)-( $C_1$ - $C_4$ )alkylaminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe,

einer  $-C(O)CF_3$ -Gruppe, einer  $-Si(CH_3)_3$ -Gruppe sind, oder zwei nebeneinanderliegende Reste **R9** bis **R13** gemeinsam eine  $-O-CH_2-O-$ -Brücke bilden;

**X** gleich einem Rest der Formel



ist;

**R14** gleich einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_2$ - $C_4$ -Acetylaminoalkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkylgruppe, einer Furylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einer Thienylgruppe oder einem Rest der Formel (II) ist;

**R15** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; und

**R16** gleich Wasserstoff oder einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

1,4-Diamino-2-(piperidin-1-yl-iminomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(phenylhydrazonomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(m-tolyl-hydrazonomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-[(2,5-difluoro-phenyl)-hydrazonomethyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-[(3-trifluoromethyl-phenyl)-hydrazonomethyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-[(3-methyl-3H-benzothiazol-2-ylidene)-hydrazonomethyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-(morpholin-4-yl-iminomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-[[2-(1-methoxy-1-methylethyl)-pyrrolidin-1-ylimino]-methyl]-benzol, Essigsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Octansäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Essigsäure-(3,4-dimethoxy-phenyl)-(2,5-diamino-

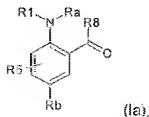
benzyliden)-hydrazid, 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-2-thio-3-ethyl-harnstoff, 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-2-thio-3-phenyl-harnstoff, 1-(2,5-diamino-benzyliden-amino)-1-methyl-2-thio-harnstoff, Benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 2-Chlor-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Chlor-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Hydroxy-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Methyl-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 2-Nitro-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Nitro-benzoesäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid, Nicotinsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Isonicotinsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Furan-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Thiophen-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Benzosulfonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, N'-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazin-carbonsäureethylester, 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-3-phenyl-harnstoff, (2,5-Diamino-benzyliden-hydrazinocarbonyl)-essigsäureethylester, 1,4-Diamino-2-(methyl-phenyl-hydrazonomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-[(4-methyl-piperazin-1-yl-imino)-methyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-[(2-methoxymethyl-pyrrolidin-1-yl-imino)-methyl]-benzol, 2-Hydroxybenzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid und 4-Amino-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) **R1**, **R2**, **R3**, **R4**, **R5** und **R8** gleich Wasserstoff sind; und/oder (ii) **R6** gleich Wasserstoff und **R7** gleich -X-**R14** sind mit **X** gleich -C(O)- und **R14** gleich einem Pyridylrest, einem Furylrest oder einem substituierten Phenylrest; und/oder (iii) **R6** und **R7** gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Piperidin-Ring oder Morpholin-Ring bilden.

Insbesondere sind die folgenden Verbindungen der Formel (I) zu nennen:  
 1,4-Diamino-2-(piperidin-1-yl-iminomethyl)-benzol, 4-Hydroxy-benzoesäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid, 1,4-Diamino-2-(morpholin-4-yl-iminomethyl)-benzol, Furan-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid und Nicotinsäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Die 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivate der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise durch Kondensation eines substituierten Aldehyds der Formel (Ia) mit einem Hydrazin-Derivat der Formel  $\text{NH}_2\text{-NR6R7}$ , und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe; erfolgen



worin Ra für eine geeignete Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in Organic Synthesis, Kapitel 7, „Protection for the Amino Group“, Seite 309

ff., Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht; **Rb** die Bedeutung NR1Ra oder NR3R4 hat,

und die Restgruppen **R1** bis **R8** die in Formel (I) genannte Bedeutung haben,

Die erfindungsgemäßen 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivate der Formel (I) sind in Wasser gut löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbtintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechetheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbelangt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat der Formel (I) enthalten.

Das 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-



(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-

2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, diese Verbindungen gemeinsam mit weiteren bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methyl-phenol, 4,5-Diaminopyrazolderivaten, beispielsweise 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-isopropyl-pyrazol, 4,5-Diamino-1-benzyl-pyrazol und 4,5-Diamino-1-(4-methylbenzyl)-pyrazol, oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils

etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuss oder Unterschuss vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cylohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und

1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefel-säure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykol-säure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungs-formen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole



wie 1,2-Propyenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch

mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf. Das nach dem Vermischen mit dem Oxidationsmittel erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel hat vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 6,5 bis 11,5.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an 2,5-Diaminophenylhydrazon-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit

anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## Beispiele

### I. Herstellungsbeispiele

**Beispiele 1:** Synthese von 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

#### A. Synthese von 2,5-Bis-tert.-butoxycarbonylamino-brombenzol

15,65 g (0,07 mol) Brom-p-phenylendiamin-Hydrochlorid und 32,7 g (0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml 2N Natriumhydroxid und 250 ml Trifluorotoluol gelöst und auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionmischung wird 3 Tage lang gerührt. Schrittweise werden noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben. Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die

wässrige Phase noch zweimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol mit einem Schmelzpunkt von 130 °C erhalten.

B. Synthese von N-(4-tert.Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

3,3 g (0,01 mol) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Schrittweise werden 17 ml einer 1,6molaren etherischen Methylolithiumlösung (=0,03 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C gekühlt und sodann schrittweise mit 7 ml einer 1,5molaren t-Butyllithiumlösung (0,01 mol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend werden 1,2 g Dimethylformamid (0,02 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -20 °C gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolysiert und dann auf Ether gegossen, die wässrige Phase mit Ether extrahiert und sodann die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

C. Synthese von 2,5-Diamino-benzolen

0,033 g (0,1 mmol) N-(4-tert.Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B und 0,15 mmol des



entsprechenden Hydrazins oder Hydrazids werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschließend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g (0,3 mmol)  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$  zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanollische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 1,4-Diamino-2-(piperidin-1-yl-iminomethyl)-benzol

Verwendetes Hydrazin: Piperidin-1-ylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  219 (100)

b. 4-Hydroxy-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: 4-Hydroxy-benzoesäure-hydrazid

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  271 (100)

c. 1,4-Diamino-2-(morpholin-4-yl-iminomethyl)-benzol

Verwendetes Hydrazin: Morpholin-4-ylamin

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  221 (100)

d. Furan-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: Furan-2-carbonsäure-hydrazid

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  245 (100)

e. Nicotinsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: Nicotinsäurehydrazid

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 256 (100)

f. 4-Amino-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: 2-Methoxymethyl-pyrrolidin-1-ylamin

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 270 (100)

g. (2,5-Diamino-benzyliden-hydrazinocarbonyl)-essigsäureethylester

Verwendetes Hydrazin: Hydrazinessigsäureethylester

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 265 (100)

h. 2-Hydroxy-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: 2-Hydroxy-benzoesäurehydrazid

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 271 (100)

i. 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-1-methyl-2-thio-harnstoff

Verwendetes Hydrazid: 1-Methyl-thiosemicarbazid

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 224 (100)

j. 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-2-thio-3-ethyl-harnstoff

Verwendetes Hydrazin: 3-Ethyl-thiosemicarbazid

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 237 (100)

k. 1,4-Diamino-2-(phenyl-hydrazonomethyl)-benzol

Verwendetes Hydrazin: Phenylhydrazin

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 227 (100)

l. 1,4-Diamino-2-(m-tolyl-hydrazonomethyl)-benzol

Verwendetes Hydrazin: 3-Tolylhydrazin

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 241 (100)

m. 1,4-Diamino-2-[(2,5-difluor-phenyl)-hydrazonomethyl]-benzol

Verwendetes Hydrazin: 2,5-Difluor-phenylhydrazin

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 263 (80)

n. 1,4-Diamino-2-[(3-trifluormethyl-phenyl)-hydrazonomethyl]-benzol

Verwendetes Hydrazin: 3-Trifluormethyl-phenylhydrazin

Massenspektrum:  $MH^+$  295 (100)o. 1,4-Diamino-2-[[2-(1-methoxy-1-methyl-ethyl)-pyrrolidin-1-yl-imino]-methyl]-benzol

Verwendetes Hydrazin: 2-(1-Methoxy-1-methylethyl)-pyrrolidin-1-yl-amin

Massenspektrum:  $MH^+$  277 (100)p. Essigsäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: Essigsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  193 (100)q. Caprylsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: Caprylsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  277 (100)r. (3,4-Dimethoxy-phenyl)-essigsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: (3,4-Dimethoxyphenyl)-essigsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  329 (100)s. 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-2-thio-3-phenyl-harnstoff

Verwendetes Hydrazid: 4-Phenyl-thiosemicarbazid

Massenspektrum:  $MH^+$  286 (100)t. Benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: Benzoessäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  255 (100)u. 2-Chlor-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: 2-Chlor-benzoessäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  289 (100)v. 4-Chlor-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: 4-Chlor-benzoessäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  289 (100)

w. 4-Methyl-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: 4-Methyl-benzoesäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  269 (100)x. 2-Nitro-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: 2-Nitro-benzoesäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  300 (100)y. 4-Nitro-benzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: 4-Nitro-benzoesäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  300 (100)z. Isonicotinsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: Isonicotinsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  256 (80)aa. Thiophen-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazid: Thiophen-2-carbonsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  261 (100)ab. Benzolsulfonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid

Verwendetes Hydrazin: Benzolsulfonsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  291 (100)ac. Toluol-4-sulfonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid-Hydrochlorid

Verwendetes Hydrazid: Toluol-4-sulfonsäurehydrazid

Massenspektrum:  $MH^+$  305 (100)ad. N'-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazincarbonsäureethylester

Verwendetes Hydrazid: Hydrazincarbonsäureethylester

Massenspektrum:  $MH^+$  223 (100)ae. 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-3-phenylhamstoff

Verwendetes Hydrazin: 4-Phenyl-semicabazid

M Massenspektrum:  $MH^+$  270 (100)

af. 1,4-Diamino-2-(methyl-phenyl-hydrazonomethyl)-benzoi

Verwendetes Hydrazin: N-Methyl-N-phenylhydrazin

Massenspektrum:  $MH^+$  241 (100)ag. 1,4-Diamino-2-[(4-methyl-piperazin-1-yl-imino)-methyl]-benzoi

Verwendetes Hydrazin: 4-Methyl-piperazin-1-yl-amin

Massenspektrum:  $MH^+$  234 (100)ah. 1,4-Diamino-2-[(2-methoxymethyl-pyrrolidin-1-yl-imino)-methyl]-benzol

Verwendetes Hydrazin: Ethylamin

Massenspektrum:  $MH^+$  249 (100)**Beispiele 2 bis 27: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo

gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:**

Beispiel Nr.	Entwickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
2.	Gemäß Beispiel 1a	mittel- braun	blaugrau	purpur	grau
3.	gemäß Beispiel 1b	mittel- braun	blaugrau	purpur	grau
4.	gemäß Beispiel 1c	mittel- braun	blaugrau	purpur	grau
5.	gemäß Beispiel 1d	mittel- braun	blaugrau	purpur	grau
6.	gemäß Beispiel 1e	mittel- braun	blaugrau	purpur	grau
7.	gemäß Beispiel 1f	mittel- braun	blaugrau	purpur	grau
8.	gemäß Beispiel 1g	mittei- blond	blaugrau	purpur	grau
9.	gemäß Beispiel 1h	mittel- blond	blaugrau	purpur	grau

Table 1: Fortsetzung

10.	gemäß Beispiel 1i	mittel- blond	blaugrau	purpur	violett
11.	gemäß Beispiel 1j	mittel- blond	blaugrau	purpur	grau
12.	gemäß Beispiel 1m	hell- blond	blaugrau	hell-purpur	hellgrau
13.	gemäß Beispiel 1p	mittel- blond	blaugrau	purpur	grau
14.	gemäß Beispiel 1q	hell- blond	blaugrau	hell-purpur	hellgrau
15.	gemäß Beispiel 1s	hell- blond	blaugrau	hell-purpur	hellgrau
16.	gemäß Beispiel 1t	hell- blond	blaugrau	hell-purpur	hellgrau
17.	gemäß Beispiel 1v	hell- blond	blaugrau	hell-purpur	hellgrau
18.	gemäß Beispiel 1w	hell- blond	blaugrau	purpur	grau
19.	gemäß Beispiel 1x	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
20.	gemäß Beispiel 1z	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
21.	gemäß Beispiel 1aa	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
22.	gemäß Beispiel 1ab	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau

Table 1: Fortsetzung

23.	gemäß Beispiel 1ac	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
24.	gemäß Beispiel 1ad	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
25.	gemäß Beispiel 1ae	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
26.	gemäß Beispiel 1ag	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau
27.	gemäß Beispiel 1ah	hell- blond	hellblau	hell-purpur	hellgrau

**Beispiele 28 bis 43:** Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat der Formel (I) (Entwicklersubstanz E1, E2 gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K12 bis K33 gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser



30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färberegebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Beispiele 44 bis 49:** Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat der Formel (I) (Entwicklersubstanz <b>E1</b> , <b>E2</b> gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz <b>E8</b> bis <b>E15</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K12</b> bis <b>K33</b> gemäß Tabelle 3
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D2</b> oder <b>D3</b> gemäß Tabelle 4
	15,0 g Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28prozentige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22prozentige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung

vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E1	1,4-Diamino-2-(piperidin-1-yl-iminomethyl)-benzol
E2	4-Hydroxybenzoesäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid
E8	1,4-Diaminobenzol
E9	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E10	3-Methyl-4-amino-phenol
E11	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E12	4-Amino-phenol
E14	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E15	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisoi-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K21	3-Amino-phenol
K22	6-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	28	29	30	31
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E1	0,30	0,30	0,35	0,25
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	32	33	34	35	36	37
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,45	0,30	0,40	0,30	0,15	0,20
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	38	39	40	41	42	43
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,40	0,30	0,35	0,20	0,20	0,20
E8				0,15		
E9					0,15	
E13						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

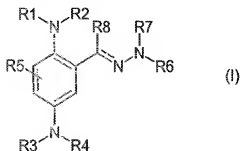
Tabelle 6: Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	44	45	46	47	48	49
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,40	0,50		0,80		0,70
E2			0,40		0,90	
E9		0,50				
E15	0,50		0,50			
K12	0,10	0,10		0,10	0,10	0,10
K23	0,10	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10
K31	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
D2	0,10		0,05	0,10	0,10	0,10
D3		0,10	0,05			
Färbeergebnis	braun	braun	braun	braun	braun	braun

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozentage dar.

## Schutzansprüche

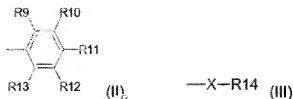
1. 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



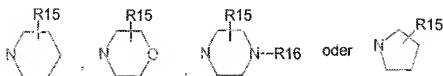
worin

**R1, R2, R3 und R4** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe darstellen, oder **R1 und R2** beziehungsweise **R3 und R4** einen viergliedrigen bis achtegliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;  
**R5** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;  
**R6 und R7** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer Acetylamino(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylgruppe einer Methoxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylgruppe, einer Ethoxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer Aminocarbenyl(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylgruppe, einer Carbamoylgruppe, einer Thiocarbamoylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II) oder (III) sind;





oder **R6** und **R7** gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Ring der Formel

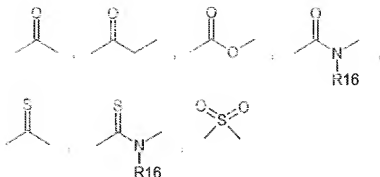


bilden;

**R8** gleich Wasserstoff, oder einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist;

**R9**, **R10**, **R11**, **R12** und **R13** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer Hydroxygruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkoxygruppe, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Aminogruppe, einer  $(C_2-C_4)$ -Hydroxyalkylaminogruppe, einer  $Di(C_1-C_4)$ alkylaminogruppe, einer  $Di(C_1-C_4-hydroxyalkyl)$ aminogruppe, einer  $(C_2-C_4-Dihydroxyalkyl)$ -aminogruppe, einer  $(C_1-C_4-Hydroxyalkyl)-(C_1-C_4)$ alkylaminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer  $-C(O)H$ -Gruppe, einer  $-C(O)CH_3$ -Gruppe, einer  $-C(O)CF_3$ -Gruppe, einer  $-Si(CH_3)_3$ -Gruppe sind, oder zwei nebeneinanderliegende Reste **R9** bis **R13** gemeinsam eine  $-O-CH_2-O-$ -Brücke bilden;

**X** gleich einem Rest der Formel



ist;

**R<sup>14</sup>** gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer Furylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einer Thienylgruppe oder einem Rest der Formel (II) ist;

**R<sup>15</sup>** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe ist; und

**R<sup>16</sup>** gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe ist.

2. 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diamino-2-(piperidin-1-yl-iminomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(phenylhydrazonomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(m-tolyl-hydrazonomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-[(2,5-difluoro-phenyl)-hydrazonomethyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-[(3-trifluoromethyl-phenyl)-hydrazonomethyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-[(3-methyl-3H-benzothiazol-2-ylidene)-hydrazonomethyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-(morpholin-4-yl-iminomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-[[2-(1-methoxy-1-methylethyl)-pyrrolidin-1-ylimino]-methyl]-benzol, Essigsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Octansäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Essigsäure-(3,4-dimethoxy-phenyl)-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-2-thio-3-ethyl-harnstoff, 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-2-thio-3-phenyl-harnstoff,

1-(2,5-diamino-benzyliden-amino)-1-methyl-2-thio-harnstoff, Benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 2-Chlor-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Chlor-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Hydroxy-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Methyl-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 2-Nitro-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, 4-Nitro-benzoessäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid, Nicotinsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Isonicotinsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Furan-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Thiophen-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, Benzosulfonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid, N'-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazin-carbonsäureethylester, 1-(2,5-Diamino-benzyliden-amino)-3-phenyl-harnstoff, (2,5-Diamino-benzyliden-hydrazinocarbonyl)-essigsäureethylester, 1,4-Diamino-2-(methyl-phenyl-hydrazonomethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-[(4-methyl-piperazin-1-yl-imino)-methyl]-benzol, 1,4-Diamino-2-[(2-methoxymethyl-pyrrolidin-1-yl-imino)-methyl]-benzol, 2-Hydroxybenzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid und 4-Amino-benzoessäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

3. 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) (i) **R1, R2, R3, R4, R5** und **R8** gleich Wasserstoff sind; und/oder (ii) **R6** gleich Wasserstoff und **R7** gleich -X-R14 sind mit **X** gleich -C(O)- und **R14** gleich einem Pyridylrest, einem Furylrest oder einem substituierten Phenylrest; und/oder (III) **R6** und **R7** gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Piperidin-Ring oder Morpholin-Ring bilden.

4. 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 1,4-Diamino-2-(piperidin-1-yl-iminomethyl)-benzol, 4-Hydroxy-benzoesäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid, 1,4-Diamino-2-(morpholin-4-yl-iminomethyl)-benzol, Furan-2-carbonsäure-(2,5-diamino-benzyliden)-hydrazid und Nicotinsäure-(2,5-Diamino-benzyliden)-hydrazid sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

5. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es das 2,5-Diamino-phenylhydrazon-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxy-ethoxy)-benzol,

2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxy-ethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-

benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Oxidationsfärbemittel, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.